

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-132891

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-325185

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 23.10.2001

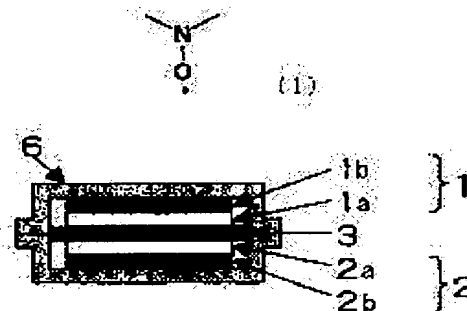
(72)Inventor : IWASA SHIGEYUKI
NAKAHARA KENTARO
MORIOKA YUKIKO
IRIYAMA JIRO
SATO MASAHARU
SUGURO MASAHIRO

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery of high energy density, of high capacity, and excellent in stability of charge/discharge cycle.

SOLUTION: The secondary battery comprises at least a positive electrode 2, a negative electrode 1, and an electrolyte as components. At least either the positive electrode or negative electrode contains an active material which generates stable radical compound having such partial structure as represented by the chemical expression (1) as a reaction intermediate in the electrode reaction at charging or discharging.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-132891
(P2003-132891A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 4/60
10/40

H 0 1 M 4/60
10/40

5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325185 (P2001-325185)

(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

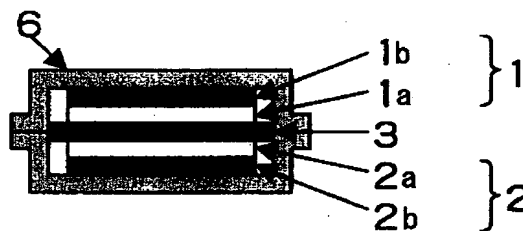
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エネルギー密度が高く、高容量で充放電サイクルの安定性に優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも正極2、負極1および電解質を構成要素とする二次電池において、正極と負極の少なくとも一方に、充電あるいは放電時の電極反応において反応中間体として化学式(1)で示される部分構造を有する安定ラジカル化合物を生成する活物質を含有させる。



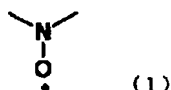
(1)



【特許請求の範囲】

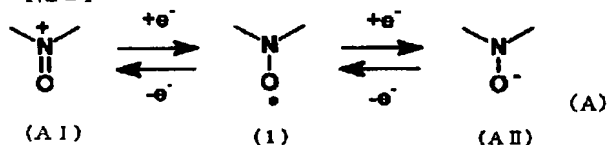
【請求項1】 少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする二次電池において、正極と負極の少なくとも一方に、充電あるいは放電時の電極反応において反応中間体として化学式(1)で示される部分構造を有する安定ラジカル化合物を生成する活物質を含有することを特徴とする二次電池。

【化1】



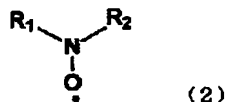
【請求項2】 前記安定ラジカル化合物を生成する反応は、反応式(A)で示される反応である請求項1に記載の二次電池。

【化2】



【請求項3】 前記安定ラジカル化合物が、一般式(2)で示されるニトロキシル化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【化3】



(上式においてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換のアラルキル基、ヒドロキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアシル基、カルボキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、又は水素原子である。但し、R₁、R₂が脂肪族基を含む場合、脂肪族基は飽和または不飽和であってよく、置換または無置換であってよく、鎖状、環状または分岐状であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。R₁、R₂が芳香族基を含む場合、芳香族基は置換または無置換であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。R₁、R₂がヒドロキシ基を含む場合、ヒドロキシ基は金属原子と塩を形成していてもよい。

R₁、R₂がアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基のいずれかを含む場合、これら置換基は置換また

は無置換であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。R₁、R₂は同一であっても異なっていてもよく、R₁とR₂とで環を形成してもよい。)

【請求項4】 前記安定ラジカル化合物のスピン濃度が10²⁰ spins/g以上であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 本発明は二次電池に関するものであり、特にエネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ノート型パソコンや携帯電話などの小型あるいは携帯電子機器の急速な市場拡大に伴い、これらに用いられる電池に対して軽量化および容量化に対する要求が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が盛んに開発されている。なかでも、リチウムイオン二次電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな高容量電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン二次電池は、活物質として正極にマンガ

20 ン酸リチウムやコバルト酸リチウムといったリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素を用いたものであり、これら活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0003】 しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、特に正極に比重の大きな金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量は充分とは言えない。

【0004】 そこで、より軽量の電極材料を用いて高エネルギー密度の電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第4,833,048号明細書および日本国特許第2715778号公報にはジスルフィド結合を有する有機化合物を正極に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成、解離を伴う電気化学的酸化還元反応を電池の原理として利用したものであり、硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする電極材料から構成されているため、高エネルギー密度の大容量電池という点において一応の効果が得られている。

40 【0005】 しかし、この電池は、解離した結合が再度結合する効率が小さいことや活物質が電解液に拡散するため、充放電サイクルを重ねると容量が低下しやすいという欠点がある。

【0006】 一方、同じく有機化合物を利用した二次電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。この電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーブ、脱ドーブ反応を原理としたものである。ここで述べるドーブ反応とは、導電性高分子の酸化もしくは還元によって生ずる荷電ソリトンやポーラロン

3

等のエキシトンを、対イオンによって安定化させる反応のことである。一方、脱ドーブ反応とはその逆反応に相当し、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化もしくは還元する反応のことを示している。

【0007】米国特許第4,442,187号明細書には、このような導電性高分子を正極もしくは負極の材料とする二次電池が開示されている。この電池は、導電性高分子が炭素や窒素といった比重の小さな元素のみから構成されているため、高エネルギー密度の二次電池として開発が期待された。

【0008】しかし、導電性高分子には、酸化還元によって生じるエキシトンが π 電子共役系の広い範囲にわたって非局在化し、それらが相互作用するという性質がある。これは発生するエキシトンの濃度に限界をもたらすものであり、電池の容量を制限するものである。このため、導電性高分子を電極材料とする電池では、軽量化という点では一応が効果が得られるものの、大容量化という点からは不充分である。

【0009】以上述べてきたように、高容量の電池を実現するために、遷移金属含有活物質を利用しない様々な電池の提案がなされている。しかし、エネルギー密度が高く、安定性に優れた二次電池は未だ得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてように、正極に遷移金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きい、現状を上回る高容量電池の製造が原理的に困難であった。このため、高容量電池を実現するために、遷移金属含有活物質を利用しない様々な電池の提案がなされているが、エネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた二次電池は未だ得られていない。

【0011】そこで本発明の目的は、エネルギー密度が高く、高容量で充放電サイクルにおける安定性に優れた二次電池を提供することにある。

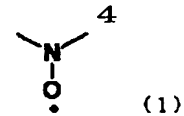
【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは鋭意研究の結果、前記課題は、正極、負極および電解質を構成要素とする二次電池において、正極と負極の少なくとも一方に、放電時の電極反応において、反応中間体として特定の構造を有する安定ラジカル化合物を生成する活物質を用いることにより解決できることを見出した。

【0013】すなわち、本発明は、少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする二次電池において、正極と負極の少なくとも一方に、充電あるいは放電時の電極反応において反応中間体として化学式(1)で示される部分構造を有する安定ラジカル化合物を生成する活物質を含有することを特徴とする二次電池に関する。

【0014】

【化4】

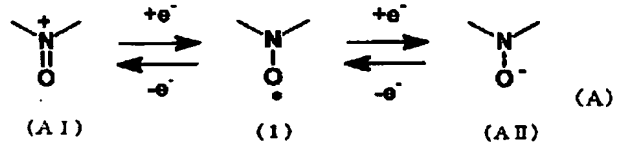


(1)

【0015】また本発明は、前記安定ラジカル化合物を生成する反応が、反応式(A)で示される反応である上記の二次電池に関する。

【0016】

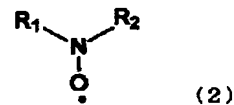
【化5】



【0017】また本発明は、前記安定ラジカル化合物が、一般式(2)で示されるニトロキシル化合物であることを特徴とする上記の二次電池に関する。

【0018】

【化6】



(2)

【0019】(上式において R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換のアラルキル基、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアシル基、カルボキシル基、置換もしくは無置換のアルコキシルカルボニル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、又は水素原子である。但し、 R_1 、 R_2 が脂肪族基を含む場合、脂肪族基は飽和または不飽和であってよく、置換または無置換であってよく、鎖状、環状または分岐状であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。 R_1 、 R_2 が芳香族基を含む場合、芳香族基は置換または無置換であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。 R_1 、 R_2 がヒドロキシル基を含む場合、ヒドロキシル基は金属原子と塩を形成していてもよい。 R_1 、 R_2 がアルコキシ基、アルコキシルカルボニル基、アミノ基のいずれかを含む場合、これら置換基は置換または無置換であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。 R_1 、 R_2 は同一であっても異なってもよく、 R_1 と R_2 とで環を形成してもよい。)また本発明は、前記安定ラジカル化合物のスピン濃度が $1.0 \times 10^{20} \text{ spin/g}$ 以上であることを特徴とする上記の二次電池に関する。

する。

【0020】本発明において、反応中間体とは、化学反応において反応物から生成物に至る反応経路の途中で生ずる化学種をいう。例えば正極に本発明における活物質を用いた場合、放電時、電極反応を通じて、式(A I)で示されるオキソアンモニウムカチオン部分構造を有する化合物を反応物とし、放電の途中で式(1)で表されるニトロキシルラジカル部分構造を有する安定ラジカル化合物が反応中間体として生成し、最終的に生成物である式(A II)で示されるニトロキシルアニオン部分構造を有する化合物に至る。また、負極に本発明における活物質を用いる場合、放電時、電極反応を通じて、式(A II)で示されるニトロキシルアニオン部分構造を有する化合物を反応物とし、放電の途中で式(1)で表されるニトロキシルラジカル部分構造を有する安定ラジカル化合物が反応中間体として生成し、最終的に生成物である式(A I)で示されるオキソアンモニウムカチオン部分構造を有する化合物に至る。

【0021】電極反応の反応過程に生じる反応中間体として、ごく一瞬だけラジカルを発生するようなものは、本発明の範疇に含まれない。これは、ごく一瞬だけラジカルを発生するようなものは、それ自体の反応性が極めて高く、副反応を起こしやすいためである。

【0022】一般に、ラジカル濃度はスピン濃度で表すことができる。スピン濃度は、本発明の活物質（電極反応において反応中間体として化学式(1)で示される部分構造を有する安定ラジカル化合物を生成し得る活物質）が反応中間体に変化した状態での単位重量あたりのラジカル数を意味し、例えば電子スピン共鳴（ESR）スペクトルの吸収面積強度から、本発明の活物質の単位重量あたりのスピン量（spin/g）として求めることができる。本発明における反応中間体は、一定の時間、分解しないで安定に存在していることが好ましい。したがって、ESRで測定されたスピン濃度は、たとえば1秒以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは24時間以上にわたって、通常、 10^{20} spin/g以上に保たれていることが好ましく、さらに 5×10^{20} spin/g以上に保たれていることがより好ましい。

【0023】充放電のメカニズムとしては、本発明における活物質が電極反応によりカチオンイオンの状態とアニオンイオンの状態に可逆的に変化して電荷を蓄積する。この電極反応は、2電子が関与する酸化還元反応であるため、高容量の蓄電が容易にできる。また、この電極反応は有機化合物の局所的な変化を伴うだけの反応であるため、反応速度が大きく、可逆性に優れている。よって、従来の金属酸化物などを用いた二次電池に比べて大電流を流すことが可能である。また、可逆性に優れた電極反応であるため、サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

【0024】本発明の活物質を正極に用いた場合、放電

時に活物質はカチオンイオンの状態から安定ラジカル状態に一旦変化し、さらに安定ラジカル状態からアニオンイオンの状態に変化する。このとき、電池の放電挙動としては、電圧が0.3Vの範囲内でほぼ一定になる箇所（電圧平坦部）が2箇所に見られる。例えば、満充電後に放電するときにおいて、電圧1.0Vに低下するまでの時間を全放電時間とすると、全放電時間に1時間以上要する一定の電流で放電する場合、全放電時間の1/3以上の時間電圧が平坦になる箇所が2箇所見られる。

【0025】本発明では、このような活物質を用いる電極は正極もしくは負極のいずれかに限定されるものではない。ただし、エネルギー密度の観点から、特に正極の電極活物質として用いることが好ましい。本発明において、電解質カチオン、電解質アニオンは特に限定されないが、高容量が得られるという点から特に電解質カチオンに関してはリチウムイオンが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0027】本発明の電池は、例えば図1及び図2に示す構成をとることができる。図2は図1のA-A'線断面図である。この電池は、負極1と正極2とを電解質を含んだセパレータ3を介して重ね合わせた積層体をラミネートフィルム6等の外装材で封止した構成を有する。また、ラミネートフィルム6の外には負極1に接続する負極端子4と、正極2に接続する正極端子5が設置されている。封止された積層体は、図2に示されるように、負極を構成する負極集電体1b及び負極層1a、電解質を含んだセパレータ3、並びに正極を構成する正極層2a及び正極集電体2bを順に重ね合わせた構造を有する。

【0028】本発明では電極の積層形態は特に限定されず、正極および負極が対向するように重ね合わせたものを多層に積層したもの、その重ね合わせたものを巻回したもの等が挙げられる。

【0029】本発明では、負極1と正極2の少なくとも一方の電極活物質として、充電あるいは放電時の電極反応において化学式(1)で示される部分構造（適宜「ニトロキシルラジカル」という）を有する安定ラジカル化合物（ニトロキシル化合物）を含有する。

【0030】この安定ラジカル化合物としては、一般式(2)で示されるニトロキシル化合物（ニトロキシド）を用いることができる。

【0031】一般式(2)において R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換のアラルキル基、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアル

7

コキシカルボニル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、又は水素原子である。

【0032】式中の R_1 又は R_2 は、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。

【0033】式中、置換または無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo- t -ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

【0034】また置換又は無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、4-ジフェニルアミノスチリル基、4-ジ- p -トリルアミノスチリル基、4-ジ- m -トリルアミノスチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリ

8

ル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられる。

【0035】また置換又は無置換のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0036】置換又は無置換の芳香族基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、 p -ターフェニル-4-イル基、 p -ターフェニル-3-イル基、 p -ターフェニル-2-イル基、 m -ターフェニル-4-イル基、 m -ターフェニル-3-イル基、 m -ターフェニル-2-イル基、 o -トリル基、 m -トリル基、 p -トリル基、 p - t -ブチルフェニル基、 p -(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニル基、4''- t -ブチル- p -ターフェニル-4-イル基等の芳香族炭化水素基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンス

リジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1、7-フェナンスロリン-2-イル基、1、7-フェナンスロリン-3-イル基、1、7-フェナンスロリン-4-イル基、1、7-フェナンスロリン-5-イル基、1、7-フェナンスロリン-6-イル基、1、7-フェナンスロリン-8-イル基、1、7-フェナンスロリン-9-イル基、1、7-フェナンスロリン-10-イル基、1、8-フェナンスロリン-2-イル基、1、8-フェナンスロリン-3-イル基、1、8-フェナンスロリン-4-イル基、1、8-フェナンスロリン-5-イル基、1、8-フェナンスロリン-6-イル基、1、8-フェナンスロリン-7-イル基、1、8-フェナンスロリン-9-イル基、1、8-フェナンスロリン-10-イル基、1、9-フェナンスロリン-2-イル基、1、9-フェナンスロリン-3-イル基、1、9-フェナンスロリン-4-イル基、1、9-フェナンスロリン-5-イル基、1、9-フェナンスロリン-6-イル基、1、9-フェナンスロリン-7-イル基、1、9-フェナンスロリン-8-イル基、1、9-フェナンスロリン-10-イル基、1、10-フェナンスロリン-2-イル基、1、10-フェナンスロリン-3-イル基、1、10-フェナンスロリン-4-イル基、1、10-フェナンスロリン-5-イル基、2、9-フェナンスロリン-1-イル基、2、9-フェナンスロリン-3-イル基、2、9-フェナンスロリン-4-イル基、2、9-フェナンスロリン-5-イル基、2、9-フェナンスロリン-6-イル基、2、9-フェナンスロリン-7-イル基、2、9-フェナンスロリン-8-イル基、2、9-フェナンスロリン-10-イル基、2、8-フェナンスロリン-1-イル基、2、8-フェナンスロリン-3-イル基、2、8-フェナンスロリン-4-イル基、2、8-フェナンスロリン-5-イル基、2、8-フェナンスロリン-6-イル基、2、8-フェナンスロリン-7-イル基、2、8-フェナンスロリン-9-イル基、2、8-フェナンスロリン-10-イル基、2、7-フェナンスロリン-1-イル基、2、7-フェナンスロリン-3-イル基、2、7-フェナンスロリン-4-イル基、2、7-フェナンスロリン-5-イル基、2、7-フェナンスロリン-6-イル基、2、7-フェナンスロリン-8-イル基、2、7-フェナンスロリン-9-イル基、2、7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサ

ジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

【0037】また置換又は無置換のアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブromoベンジル基、m-ブromoベンジル基、o-ブromoベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

【0038】また置換又は無置換のアミノ基は $-NX^1$ 、 X^2 と表される基であり、置換基 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子、前記の置換又は無置換のアルキル基、前記の置換又は無置換のアルケニル基、前記の置換又は無置換のシクロアルキル基、前記の置換又は無置換の芳香族基、前記の置換又は無置換のアラルキル基等が挙げられる。

【0039】また置換又は無置換のアルコキシ基は、-

OX^3 で表される基であり、置換基 X^3 としては、前記の置換又は無置換のアルキル基、前記の置換又は無置換のシクロアルキル基、前記の置換又は無置換のアラルキル基等が挙げられる。

【0040】また置換又は無置換のアリールオキシ基は、 $-\text{OX}^4$ と表される基であり、置換基 X^4 としては前記の置換又は無置換の芳香族基が挙げられる。

【0041】また置換又は無置換のアルコキシカルボニル基は $-\text{COOX}^5$ と表される基であり、置換基 X^5 としては前記の置換又は無置換のアルキル基、前記の置換又は無置換のシクロアルキル基、前記の置換又は無置換のアラルキル基等が挙げられる。

【0042】また置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基は $-\text{COOX}^6$ と表される基であり、置換基 X^6 としては前記の置換又は無置換の芳香族基が挙げられる。

【0043】また置換または無置換のアシル基は $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^7$ と表される基であり、置換基 X^7 としては酸素原子、前記の置換又は無置換のアルキル基、前記の置換又は無置換のアルケニル基、前記の置換又は無置換のシクロアルキル基、前記の置換又は無置換の芳香族基、前記の置換又は無置換のアラルキル基等が挙げられる。

【0044】上記の R_1 又は R_2 が置換基を有する場合、その置換基は脂肪族基であっても芳香族基であってもよい。その置換基が脂肪族基である場合、その脂肪族基は飽和または不飽和であってよく、置換または無置換であってよく、鎖状、環状または分岐状であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。また、その置換基が芳香族基である場合、芳香族基は置換または無置換であってよく、1個以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。これらの脂肪族基および芳香族基としては前記例示した種々の置換基を挙げることができる。

【0045】以上に説明した置換基において、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含むものとして、置換基の一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子またはホウ素原子で置換された基が挙げられる。硫黄原子で置換された基としては、例えば、上述のヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等の酸素含有基の酸素原子が硫黄原子で置き換えられた置換基を挙げることができる。その置換基の例としては、メルカプト基、ジチオカルボキシル基、ヒドロキシ(チオカルボニル)基、メルカプトカルボニル基、メチルチオ基、メトキシチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルジチオカルボキシル基、フェニルチオ基、フェノキシチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、フェニルジチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカ

ルボニル基、等が挙げられる。ケイ素原子で置換された基としては、例えば、上述のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基の炭素原子がケイ素原子で置き換えられた置換基を挙げることができる。その置換基の例としては、シリル基、メチルシリル基、シリルメチル基、エチルシリル基、(メチルシリル)メチル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、等が挙げられる。リン原子で置換された基としては、例えば、上述のアミノ基の窒素原子がリン原子で置き換えられた置換基が挙げられる。その置換基の例としては、ホスフィノ基、トリメチルホスフィノ基、トリフェニルホスフィノ基、等が挙げられる。ホウ素原子で置換された基としては、例えば、上述のアミノ基の窒素原子がリン原子で置き換えられた置換基が挙げられる。その置換基の例としては、ジメチルボリル基、ジフェニルボリル基、等が挙げられる。

【0046】ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に嵩高いアルキル基が結合している化合物は、その立体障害効果により高い安定性が期待されるため好ましい。それらアルキル基としてはターシャリーブチル基が好ましい。ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子にターシャリーブチル基が結合している化合物としては、化学式(3)～(10)に示すものが例として挙げられる。

【0047】また、ラジカルの安定性という観点から、ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に対して、少なくとも2つのアルキル基と結合した炭素原子が結合していることが好ましい。特に、ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に少なくとも2つのアルキル基と結合した2つの炭素原子がそれぞれ結合している場合は、より安定性の高いラジカル化合物になることが期待される。この場合のアルキル基としてはメチル基が好ましい。これらの2つのメチル基が結合した炭素原子が、ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に結合した化合物の例としては、化学式(3)～(11)および化学式(15)～(39)に示すものが挙げられる。

【0048】さらにニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に芳香族基が結合している化合物は、電子の非局在効果により高い安定性が期待されるため好ましい。この場合、芳香族基としては、安定性の観点から、置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、置換もしくは無置換のフェニル基がより好ましい。ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子に芳香族基が結合している化合物の例としては、化学式(4)～(10)、化学式(12)～(13)、化学式(40)に示すものが挙げられる。

【0049】一方、ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子が、複素環を形成する1原子となっている場合は、ニトロキシルラジカルの分子内反応が起こりにくくなるため、ラジカルの安定性向上が期待されるため好ま

しい。この場合の複素環としては安定性の観点から、ピペリジノキシ環、ピロリジノキシ環、ピロリノキシ環が好ましい。ニトロキシルラジカルを構成する窒素原子が、複素環を構成する1原子となっている例としては、化学式(16)～(40)に示すものが挙げられる。そのうち化学式(17)～(21)に示すものはピペリジノキシ環、化学式(22)～(27)に示すものはピロリジノキシ環、化学式(28)～(33)に示すものはピロリノキシ環を形成している。

【0050】またニトロキシルラジカルが、ニトロキシルニトロキシド構造を構成している場合は、電子が非局在化するためラジカルが安定化することが期待されるため好ましい。このニトロキシルニトロキシド構造を有する化合物の例としては、化学式(34)～(40)に示すものが挙げられる。

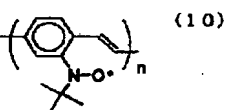
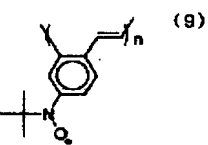
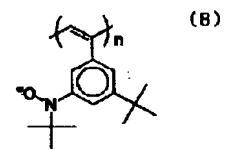
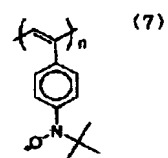
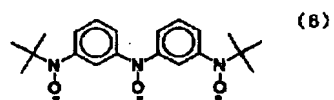
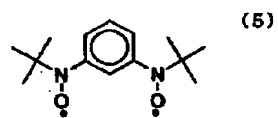
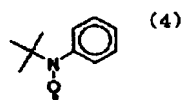
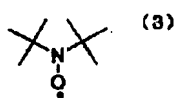
【0051】本発明の二次電池において活物質であるニトロキシル化合物は固体状態であっても、溶液に溶解した状態であっても動作の点からは特に限定されないが、充放電の速度および効率の面から塩基性溶媒に不溶性のものが好ましい。

【0052】また、本発明ではニトロキシル化合物の分

子量は特に限定されず、必要に応じて低分子化合物から高分子化合物まで利用できるが、充電状態および放電状態の安定性の面から高分子化合物であることが好ましく、特に、アセチレン構造単位(エチニレン単位)や、ビニレン単位、フェニレン単位を主鎖に有する高分子化合物が好ましく、これらの単位のいずれかが連続していることがより好ましい。ニトロキシル化合物が高分子化合物である例としては、化学式(7)～(11)、化学式(13)、化学式(16)、化学式(20)、化学式(21)、化学式(33)、化学式(37)～(40)、化学式(50)～(54)が挙げられる。そのうち、アセチレン構造単位を主鎖に有するものが化学式(11)、化学式(16)、化学式(39)に相当し、ビニレン単位を主鎖に有するものが化学式(7)、化学式(8)、化学式(13)、化学式(20)、化学式(21)、化学式(37)に相当し、フェニレンビニレン単位を主鎖に有するものが化学式(9)、化学式(10)、化学式(38)に相当する。

【0053】

20 【化7】

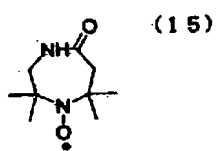
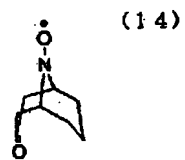
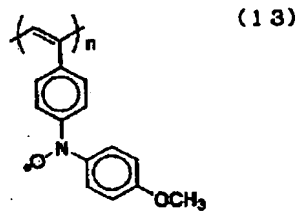
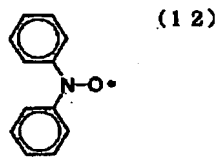
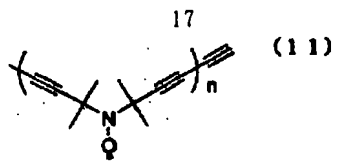


【0054】

【化8】

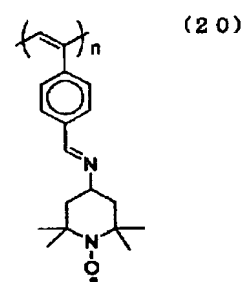
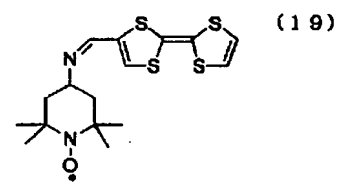
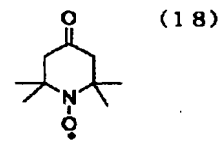
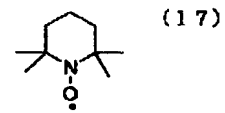
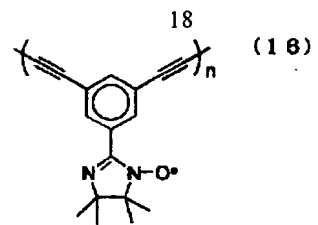
(10)

特開2003-132891



【0055】

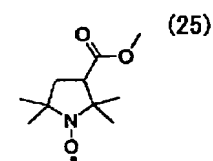
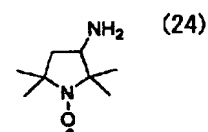
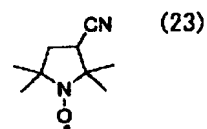
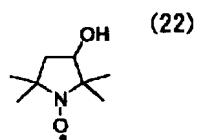
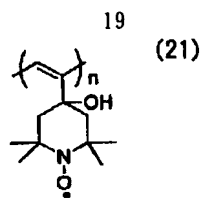
【化9】



30

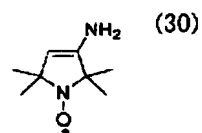
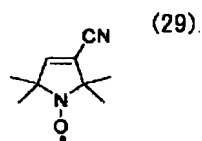
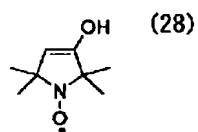
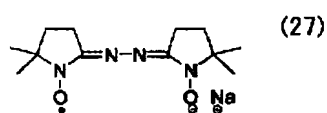
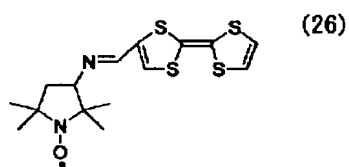
【0056】

【化10】



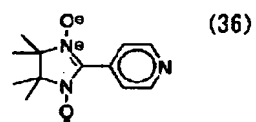
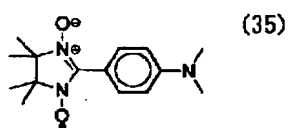
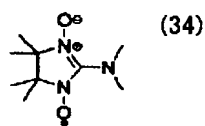
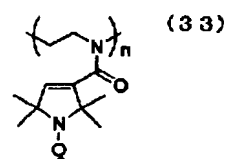
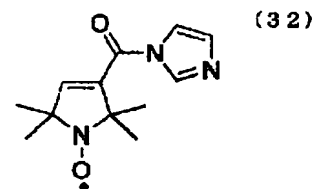
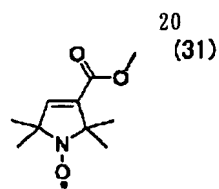
【0057】

【化11】



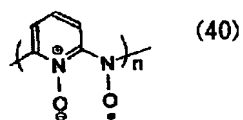
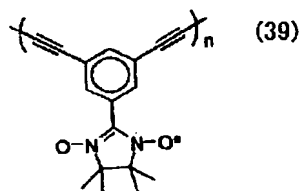
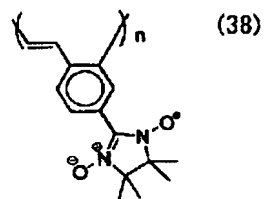
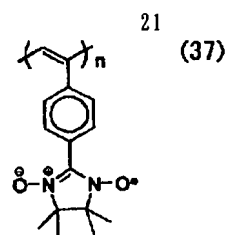
【0058】

【化12】



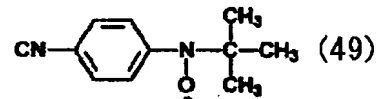
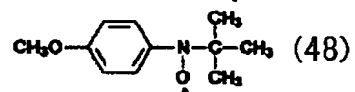
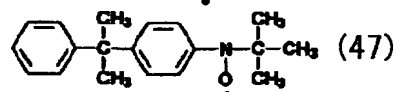
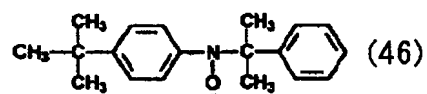
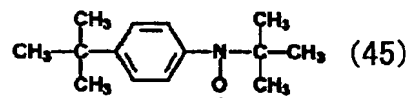
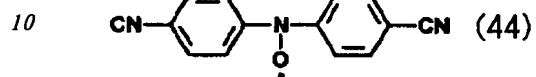
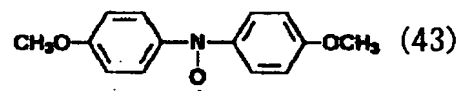
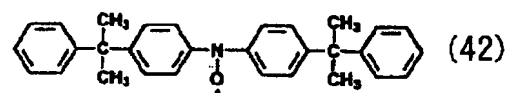
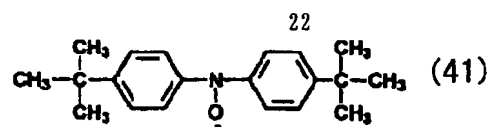
【0059】

【化13】



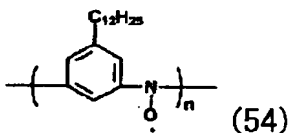
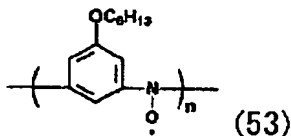
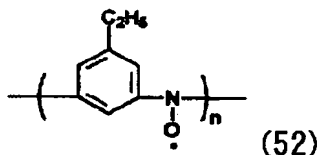
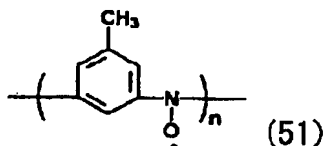
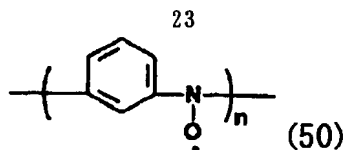
【0060】

【化14】



【0061】

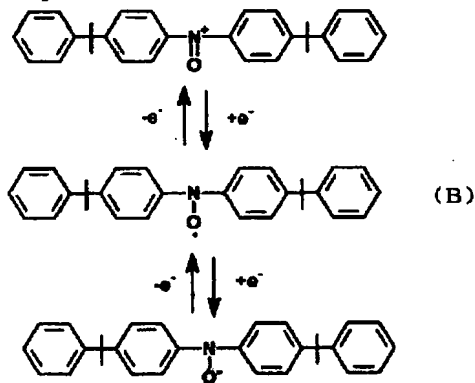
30 【化15】



【0062】本発明の電池における酸化還元反応は、反応式(A)で示されるように、酸化状態において式(AI)で示されるオキシアンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態において式(AII)で示されるニトロキシルアニオン部分構造をとり、その中間生成物としてニトロキシルラジカル部分構造をとる。このような酸化還元反応の具体例としては反応式(B)で示される酸化還元反応が挙げられる。

【0063】

【化16】



【0064】本発明の電池において、活物質は固体状態であっても、電解液へ溶解または分散した状態であってもよい。活物質を固体状態で用いる場合は、電解液への

24

活物質の溶出による容量低下を抑える点から、電解液に対し不溶性または低溶解性の活物質が好ましい。また、本発明の電池における活物質は、通常単独で用いられるが、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、他の公知の活物質と組み合わせ用いてもよい。

【0065】本発明の電池は、正極または負極の一方の活物質としてニトロキシル化合物を用いる場合、他方の電極に活物質として従来公知のものが利用できる。

【0066】負極活物質としてニトロキシル化合物を用いる場合には、正極活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、導電性高分子等を用いることができる。金属酸化物としては、例えば LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムあるいはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等が挙げられ、ジスルフィド化合物としてはジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が挙げられ、導電性高分子としてはポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。これらの正極材料は単独もしくは二種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0067】一方、正極活物質としてニトロキシル化合物を用いた場合には、負極活物質としてグラファイトや非晶質カーボン、リチウム、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、ナトリウム、ナトリウム合金、導電性高分子等を用いることができる。これらの負極材料は単独もしくは二種以上を組み合わせ使用できる。

【0068】活物質の形状としては特に限定されず、例えばリチウム金属では薄膜状の他、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等であってもよい。

【0069】本発明の電池において、ニトロキシル化合物を正極活物質として用いる場合、ニトロキシル化合物と従来公知の正極活物質とを組み合わせ複合電極としてもよい。従来公知の正極活物質としては、上記に例示した正極活物質を挙げることができる。一方、ニトロキシル化合物を負極活物質として用いる場合、ニトロキシル化合物と従来公知の負極活物質とを組み合わせ複合電極としてもよい。従来公知の負極活物質の例としては、上記に例示した負極活物質を挙げることができる。

【0070】本発明では、電極(電極層)を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、補助導電材やイオン伝導補助材を混合させることもできる。これらの材料としては、補助導電材としてグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられ、イオン伝導補助材としては高分子化合物等からなるゲル電解質や固体電解質等が挙げられる。

【0071】本発明では、電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を電極材料に混合してもよい。このような結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0072】本発明では、電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を促進させる触媒を電極材料に混合してもよい。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ビリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、金属イオン錯体等が挙げられる。

【0073】本発明では、負極集電体および正極集電体として、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させてもよい。

【0074】正極と負極との接触を防ぐために用いられるセパレータとしては、多孔質フィルムや不織布を用いることができる。

【0075】本発明において電解質は、負極と正極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有していることが望ましい。本発明における電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。

【0076】このような電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

【0077】電解質塩液の溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。

【0078】また本発明では、電解質として高分子電解質を用いることもできる。高分子電解質として、高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物自体を固体電解質としてそのまま用いてもよい。

【0079】このような電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーモノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体；アクリロニトリルーメチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルーメチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルーエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルーエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルーメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸共重合体、アクリロニトリルービニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体；ポリエチレンオキシサイド、エチレンオキシサイドープロピレンオキシサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。これらの高分子化合物は、単独あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0080】本発明において、電池の形状は特に限定されず、従来公知のものを採用することができる。例えば、電極積層体あるいはその巻回体を金属ケース、樹脂ケース、あるいはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等によって封止したもの等が挙げられる。その外観形状としては、円筒型、角型、コイン型、シート型等が挙げられる。

【0081】本発明の電池の製造方法は特に限定されず、材料に応じて様々な方法を用いることができる。例えば、活物質を含む電極材料に液状媒体を加えスラリー状にして電極集電体に塗布し、加熱もしくは常温で液状媒体を揮発させ、その後、セパレータを介して対極と積層し、あるいはさらにこれを巻回し、外装体で包み、電解液を注入して封止する方法がある。液状媒体としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等のアミン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素等が挙げられる。

【0082】本発明において、電極からのリードの取り出し、外装等のその他の製造条件は二次電池の製造方法として従来公知の方法を用いることができる。

【0083】本発明において、電極活物質として機能するヒドロキシル化合物は、充放電反応において中間体として発生するラジカルである。電池の作製時には、活物質用材料として、そのラジカルの前駆体であるオキソアンモニウムカチオン部分構造(AI)を有する化合物又はニトロキシルアニオン部分構造(AII)を有する化合物を用いることができる。本発明の電池における電極の

少なくとも一方には、充放電過程においてラジカルが存在し、充放電の開始前および終了後にはその前駆体が存在する。

【0084】

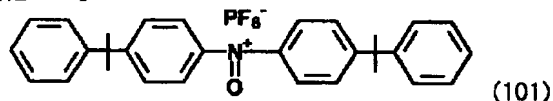
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0085】（実施例1）ガス精製装置を備えたドライボックス中でアルゴン雰囲気下、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体60mgに、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（混合比1:1（体積比））からなる電解液140mgを混合し、その混合物へテトラヒドロフラン1.2gを加えて溶解した。これにより、ゲル電解質のテトラヒドロフラン溶液を作製した。

【0086】つづいて、ガラス製容器に化学式（101）で示される化合物（以下「化合物（101）」という）31mgと、補助導電剤としてグラファイト粉末60mgと、イオン導電補助剤としてゲル電解質のテトラヒドロフラン溶液200mgとを混合した。その後、テトラヒドロフラン1gを加えて全体が均一になるまで3分間さらに攪拌し、黒色のスラリーを得た。

【0087】

【化17】



【0088】得られたスラリー200mgをリード線を備えたアルミ箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ100μm）の表面に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さになるように展開した。室温で120分間放置してテトラヒドロフランを気化させ、アルミ箔上に化合物（101）を含む有機化合物層を形成した。

【0089】次にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgに、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（混合比1:1（体積比））からなる電解液1400mgを混合し、テトラヒドロフラン11.3gを加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、ガラス板上に厚さ1mmとなるように塗布した。1時間放置し、テトラヒドロフランを自然乾燥させ、ガラス板上に厚さ150μmのゲル電解質膜を得た。

【0090】次に、化合物（101）を含む有機化合物層を形成したアルミ箔に、2.0cm×2.0cmに切り出したゲル電解質膜を堆積し、さらに、リード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔（リチウム膜厚30μm、銅箔の膜厚20μm）を重ね合わせた。

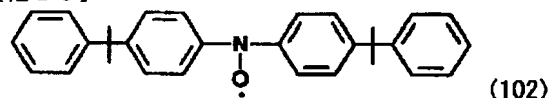
【0091】得られた積層体の全体を厚さ5mmのポリテトラフルオロエチレン製シートではさみこむように封止し、圧力を加えて電池を作製した。上記の方法により同様な電池を2個作製した。

【0092】以上のように、正極活物質として化合物

（101）を用い、負極活物質として金属リチウムを用いて作製した電池を用いて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.4V付近で40分間保たれ、その後、電圧は急激に低下した。ここで、2個の電池のうち1つの電池の放電を止め、正極層を電解質膜から剥がし、この正極層20mgをスパチュラを用いてかきとった。このスピン濃度を電子スピン共鳴スペクトルメーター（JEOL-JES-FR30）を用いて測定した。この測定は、マイクロ波出力4mW、変調周波数100kHz、変調幅79μTの条件下で335.9mT±5mTの範囲で行った。スピン濃度の定量は、測定により得られた一次微分型のESRスペクトルを2回積分し吸収面積強度は求め、標準物質2,2,6,6-テトラメチルピペリドキシラジカルを用い、スピン濃度を求めた。その結果、正極層のスピン濃度は2.3×10²⁰spin/gであった。これを化合物（101）の単位量あたりの濃度に換算すると8.8×10²⁰spin/gとなる。この結果は、電極反応により化合物（101）の92%が、ニトロキシラジカル構造を有する化学式（102）で示される化合物に変化したことを示していると考えられる。

【0093】

【化18】



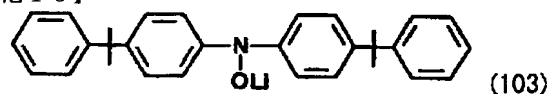
【0094】残りの他の電池の放電をつづけたところ、電圧は約2.2Vまで低下したところで36分間保たれた。その後、電圧は1.5Vまで急激に低下した。

【0095】さらに4.0~2.0Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても放電時に3.4V付近と2.2V付近に電圧が一定になるところがあった。

【0096】（実施例2）化合物（101）の代わりに化学式（103）で示される化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0097】

【化19】



【0098】この電池を用い0.1mAの定電流で4.2Vになるまで充電を行った。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.4V付近

で35分間保たれ、その後、電圧は2.2Vまで低下し、この電圧で38分間保たれた。その後、電圧は1.5Vまで急激に低下した。さらに4.0～2.0Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても放電時に3.4V付近と2.2V付近に電圧が一定になるところがあった。

【0099】(参考例)化合物(101)を用いなかった以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。この電池を用い4.2Vまで0.1mAの定電流で充電を行ったところ、電圧は4.2Vまでに急激に上昇した。さらに、この電池を用い、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は1.5Vに急激に低下した。さらに4.0～1.5Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても、充電時に電圧は急激に上昇し、放電時に電圧は急激に低下することが繰り返された。

【0100】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、電極活物質として、充電あるいは放電時の電極反応において反応中間体として化学式(1)で示される部分構造を有する安定ラジカル化合物を生成する材料を用いた新規な二

次電池を提案したものである。これにより、電極活物質として重金属を含まない軽くて安全な元素から構成される電池を作製することが可能となり、また、エネルギー密度が高く、高容量で充放電サイクルの安定性に優れた電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

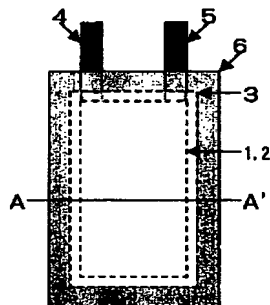
【図1】本発明の二次電池の構成の一例を示す正面図である。

【図2】図1のA-A'線断面図である。

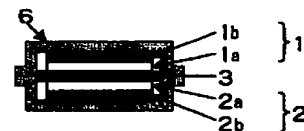
【符号の説明】

- 1 負極
- 1a 負極層
- 1b 負極集電体
- 2 正極
- 2a 正極層
- 2b 正極集電体
- 3 電解質を含むセパレータ
- 4 負極端子
- 5 正極端子
- 6 ラミネートフィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 入山 次郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 佐藤 正春
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 須黒 雅博
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05
AK15 AK16 AL06 AL07 AL08
AL12 AL13 AL15 AL16 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ04 BJ12
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 BA18
CA05 CA07 CA08 CA09 CA11
CA19 CA20 CB07 CB08 CB09
CB12 CB19 CB20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.